

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56—19863

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 2/08

識別記号  
厅内整理番号  
6412—5H

⑯ 公開 昭和56年(1981)2月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ アルカリ電池

⑯ 特 願 昭54—95415

⑯ 出 願 昭54(1979)7月25日

⑯ 発明者 小谷昇

茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
マクセル株式会社内

⑯ 発明者 和田秀一

茨木市丑寅一丁目1番88号日立

マクセル株式会社内

⑯ 出願人 日立マクセル株式会社

茨木市丑寅1丁目1番88号

⑯ 代理人 弁理士 三輪鐵雄

明細書

1 発明の名称

アルカリ電池

2 特許請求の範囲

1. 線り加工によつて発生した陰極集電体の鋼ないし銅合金表面における表面亞を化学研磨または電解研磨により除去したのち、該表面にベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成したことを特徴とするアルカリ電池。

3 発明の詳細な説明

この発明はアルカリ電池の改良に係り、耐漏液性の向上を目的とする。

一般に電池の封口においては、陽極缶の開口部にポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの合成樹脂もしくはゴム製のガスケットを配設し、陽極缶の開口縁を内方に縮め付けることにより、該ガスケットを陰極集電体に押し付けて陽極缶—ガスケット—陰極集電体間の接面を相互に密着させることにより、これら接面からの電解液の漏出を防止するようにしている。

しかるに苛性カリのようなアルカリ電解液を使用する電池では上述した封口手段にもかかわらず耐漏液性が低くなりがちであり、このため今まで陰極集電体の形状を耐漏液性の向上できるような形状に改良したり、あるいはガスケットと陽極缶および陰極集電体との接面にアスファルトピッチ、脂肪ポリアミド、フッ素系オイルなどの液状パッキング材を介在させるなどの多くの提案がなされてきたが、それらによつても高度の耐漏液性は必ずしも得られていない。

ところでアルカリ電池における電解液の漏出は、一般に陽極缶とガスケットとの接面からよりも、陰極集電体とガスケットとの接面からの方がおこりやすい。この理由は放電特性を向上させるなどのためアルカリ電解液の大半量を陰極側に注入していることにもよるが、主として陰極集電体特有の電気化学的なクリープ現象によるものと考えられている。

すなわち陰極集電体における陰極剤層からの立ち上り部、つまり集電体と陰極剤層との接触が解

陥される境界部で電解液が電気化学的に還元され  
てOH<sup>-</sup>が生じると、アルカリ濃度が局部的に高  
くなつて周辺の電解液が過度差によつて上記の立ち  
上り部に移行してくるが、この移行が電気化学的  
な影響を受ける結果、集電体表面に沿つて経時的  
にはい上るクリープ現象として現われる。

また陰極集電体は、陰極活性物質として一般的な  
アマルガム化された亜鉛粉末との間で局部電池が  
形成されることがないよう、集電体における少  
なくとも陰極剤と接触する側が通常銅もしくは銅  
合金で構成されているが、この金属と活性物質である  
亜鉛との電位差が比較的大きいことが前記した  
電気化学的なクリープ現象を顕著にする原因とも  
なつてゐる。

この発明者らは、そのような事情に照らして種々  
研究を重ね、陰極集電体の銅ないし銅合金表面  
にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮  
膜を形成することにより、クリープ現象に基づく  
電解液の漏出防止を図り、一応満足すべき結果を得たが、さらに高度な耐漏液性を確立すべく試意

(3)

て強い活性を有しているといえ、銅銅が強力な  
結合力を生み出すのに充分な状態に調整されてい  
ないため、ベンゾトリアゾール系化合物と銅との  
結合力が充分に満足すべきものにはならない。そ  
こで、このペルビー層を化学研磨または電解研磨  
により除去したのち、その表面にベンゾトリアゾ  
ール系化合物を主成分とする皮膜を形成すると、  
ベンゾトリアゾール系化合物と銅との結合が強固  
になり、電解液の銅ないし銅合金表面のクリープ  
現象に基づく漏出がペルビー層を除去しないで皮  
膜を形成した場合に比べて、さらに強力に阻止さ  
れるようになるのである。

つぎにこの発明を図面に基づいて説明する。

第1図はボタン型アルカリ電池の一例を示す断  
面図で(1)は酸化第一銀、二酸化マンガン、酸化第  
二銀、酸化水銀、過酸化ニッケルなどの陽極活性  
物質と、カーボンブラック、りん状墨鉛のよう導  
電助剤とを含み、これにアルカリ電解液の一部を  
含浸させてなる陽極合剤、(2)は陽極合剤(1)および  
その周縁に固溶させた金属製環状台座(3)に接触す

研究を重ねた結果、陰極集電体を絞り加工によつて  
形成する際に発生する銅ないし銅合金層における  
表面歪が耐漏液性の低下の一因をなし、これを  
化学研磨または電解研磨によつて除去するときは、  
耐漏液性がさらに向上することを見出し、この発  
明を完成するにいたつた。

すなわち、この発明は絞り加工によつて発生す  
る陰極集電体の銅ないし銅合金表面における表面  
歪を化学研磨または電解研磨により除去したのち、  
該表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分と  
する皮膜を形成したことを特徴とするアルカリ電  
池に関する。

通常、陰極集電体は銅-銅板-ニッケルよりなる  
クラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部  
を有する形状に加工することによつてつくられる  
が、この絞り加工の際に銅層は数ミクロン前後の  
表面歪を受ける。この歪が生じた層は一般にペル  
ビー層といわれ、銅原子が無秩序に配列した非晶  
質状態の層である。このペルビー層に皮膜を形成  
すると、ベンゾトリアゾール系化合物が側に対し

(4)

るセパレータであり、このセパレータ(2)はたとえ  
ば熱水処理された微孔性樹脂フィルムとセロハン  
とビニロンレーヨン混抄紙とを積み重ねたもの  
である。(4)はアマルガム化された亜鉛活性物質と  
ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、  
でんぶんなどのゲル化分散剤とを含み、これにアルカリ電解液の大半量を注入してなる陰極剤  
である。

(5)はニッケルメッシュを施した鉄板で形成される  
陽極缶であつて、この陽極缶(5)は陽極合剤(1)およ  
びセパレータ(2)を内填させるとともに、缶開口部  
に陰極剤(4)が内填された陰極集電体(6)を、ポリエ  
チレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの合成樹  
脂もしくはゴムなどからなる断面L字状の環状ガ  
スケット(7)を介して嵌合させ、陽極缶の開口部  
を内方へ締め付けて電池内部を密閉構造にしている。

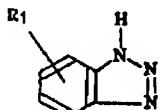
陰極集電体(6)は、第2図に示すように、鋼板(8)  
の外側に美觀ないし耐腐食性を満足させるニッ  
ケル層(9)を、内側に亜鉛活性物質との局部電池の

(5)

形成を防止するための鋼層印を設けた構成からなり、この陰極集電体(6)はニッケル層(9)、鋼板(8)および鋼層印からなるクラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部印を有する形状に加工することによつてつくられる。しかして、そのような絞り加工の際に鋼層印は、前述したように数ミクロン前後の表面歪を受け、それが耐漏液性の低下の一因となるが、この説明においては、そのような表面歪を化学研磨または電解研磨によつて除去し、その後周辺折り返し部印およびその近傍の鋼層印における少なくともガスケット(7)を圧接させる面側に、ベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とする電解液漏出防止用の皮膜印を形成するのである。このように表面歪の生じた層を取り除いた鋼表面は鋼原子が秩序正しく配列しているため、ベンゾトリシアゾール系化合物との結合力が強固になり、その結果、電解液の漏出防止効果が一層向上するようになる。なお前記皮膜印と環状ガスケット(7)との間にはアスファルトピッチを主成分とする被状パッキング材を介在させるのが好ましい。

(7)

この発明において、皮膜印を形成するのに使用するベンゾトリシアゾール系化合物としては、ベンゾトリシアゾールまたはその誘導体があげられる。そしてベンゾトリシアゾールの誘導体は、一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub>はハロゲンまたはアルキル基である)で示される化合物であり、その代表例として、たとえばメチルベンゾトリシアゾール、クロルベンゾトリシアゾールなどがあげられる。

この発明において、ベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とするとは、文字どおりベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とし、これに非イオン界面活性剤、含フッ素系緩水剤などを添加する場合のみならず、他のものをまったく添加せずベンゾトリシアゾール系化合物だけの場合をも含む概念である。

なお皮膜印の形成成分として、ベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とするとは、文字どおりベンゾトリシアゾール系化合物を主成分とし、これに非イオン界面活性剤、含フッ素系緩水剤などを添加する場合のみならず、他のものをまったく添加せずベンゾトリシアゾール系化合物だけの場合をも含む概念である。

鋼層表面における歪、すなわちペルビー層の除去は、通常まず鋼層表面をアルカリ洗浄して付着する油分を除去し、ついで化学研磨または電解研磨によつて行なわれる。化学研磨に際しては、たとえば過酸化水素を7.5重量%、硫酸を1重量%含み、これに飽和アルコールまたは非イオン界面活性剤を少量添加し約50～55℃に加温した水溶液中に、陰極集電体(6)を1～5分間浸漬する条件が採用される。また電解研磨に際しては、たとえば正リン酸700ml、水850mlおよび硫酸銅10gよりなる電解液中に陰極集電体(6)を浸漬し、対極に鋼板を使用し、+1.0Vの定電圧を印加し5～15分間電解する条件が採用される。

研磨はペルビー層の厚さが通常数ミクロン程度であるので、ペルビー層の厚さより大でかつ10ミクロン程度以下の範囲で行なわれる。一般にアルカリ電池には鋼層の厚さが約20～60ミクロンのクラッド板が使用されているので、10ミクロン程度研磨しても鋼板が露出してトラブルを生じるようなことはない。

(8)

ール系化合物にポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどの非イオン界面活性剤を添加する場合は、ベンゾトリシアゾール系化合物の鋼に対する化学的活性が一層高められるという顯著な効果が挙げられる。

また含フッ素系緩水剤を添加する場合、緩水剤の有する強い緩水作用が加わつて電解液の漏出を強力に防止する。

つぎの第1表は第1図および第2図に示すような構成からなり、酸化第一銀を陰極活性物質、アマルガム化された亜鉛粉末を陽極活性物質とし、電解液として85重量%苛性カリ水溶液を使用したガタン型電池について、陰極集電体の研磨厚を種々に変えて耐漏液性を調べた結果を示すものである。

試験に使用された電池の陰極集電体は、鋼層の厚さが約40μの鋼-鋼板-ニッケルよりなるクラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部を有する形状に加工することによつてつくられたもので

(9)

第 1 章

あり、歎引加工によつて銅層は約8μの厚さにわたつて裏面面を受けたものである。そして研磨に使用した研磨液は過酸化水素を7.5重量%、硫酸を1重量%含み、これに飽和アルコールおよび非イオン界面活性剤を少量添加した水溶液からなるものである。

電池 A～C は陰極集電体の銅層表面にベンゾトリアゾールとエマルミン 110 (三洋化成工業(株)製の C<sub>16</sub>～C<sub>18</sub> アルコール性酸化エチレンを平均 1.1 モル付加させた非イオン界面活性剤の商品名) との 1 : 0.5 (重量比) からなる皮膜を形成させ、かつ該皮膜とガスケットとの間にアスファルトビッテを主成分とする液状バッキング材を介在させてなるものであり、電池 D～E は陰極集電体とガスケットとの接面にそのような皮膜を形成するこなく單にアスファルトビッテを主成分とする液状バッキング材のみを介在させたものである。

|      | 研磨厚さ<br>( $\mu$ ) | 耐<br>塗<br>液<br>性 |      |
|------|-------------------|------------------|------|
|      |                   | 1カ月後             | 8カ月後 |
| 電池 A | 8                 | 1                | 8    |
| 電池 B | 2                 | 5                | 18   |
| 電池 C | 0                 | 8                | 27   |
| 電池 D | 8                 | 15               | 52   |
| 電池 E | 0                 | 28               | 58   |

なお第1表中の数値は各電池100個を45℃、相対湿度90%の算図気中に保存した際に電解液の漏出が認められた電池個数を示すものである。

第1表に示されるように、表面亞層の厚さ以上に研磨した電池Aは耐溶液性がすぐれているが、研磨しない場合および研磨してもその厚さが表面亞層の厚さ以下の場合には、電池BおよびCに示されるように耐溶液性は若干低下する。これに対し、ベンゾトリシアジール系化合物を主成分とする皮膜を設けていない場合は、たとえ表面亞層の厚さ以上に研磨したとしても耐溶液性は非常に悪い。

41

12

このように、この発明の電池がすぐれた耐蝕性を發揮するのは、ベンゾトリアゾール系化合物が銅に対して強い活性を有すること、またベンゾトリアゾール系化合物が防錆機能を有し電池組立前もしくは後に銅層表面に酸化皮膜が形成されるのを防止すること、さらにはペルヒー層を除去することによつて銅側にもベンゾトリアゾール系化合物と強力な結合力を生みだすのに充分な状態に調整したことなどが相乗的に働いた結果によるものと考えられる。

以上詳述したように、この発明は板り加工によつて発生した陰極集電体の鋼ないし銅合金表面における表面歪を化学研磨または電解研磨により除去したのち、該表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成したものであり、この発明によれば陰極集電体とガスケットとの接面からの電解液の漏出が大市に抑制されるので、耐腐液性のすぐれアルカリ電池が提供される。

#### 4 図面の簡単な説明

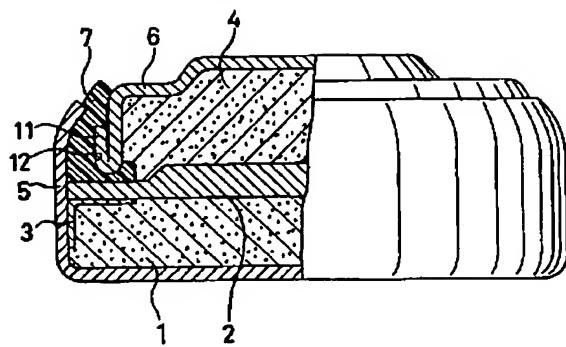
第1図はこの発明の一実施例を示すボタン型ア

特許出願人 目立マクセル株式会社

代理人 先烈士 三 榜 錄

三  
種  
之  
輸  
出  
貨  
物

第 1 図



第 2 図

